

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-260139
(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.CI. H01F 10/08
H01F 41/20
H01L 43/10

(21)Application number : 08-094660 (71)Applicant : YKK CORP
(22)Date of filing : 26.03.1996 (72)Inventor : TAKEDA HIDEKI
KAKU TOSHIKIYO
KAZAMA NORIAKI

(54) MAGNETORESISTANCE-EFFECT DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetoresistance-effect device which can be applied to a magnetic sensor which reads a signal from a magnetic medium.

SOLUTION: An oxide which has a Perovskite structure $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_3$ (wherein A denotes at least one among K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba and Pd, $0.05 \leq x < 0.5$ and $2.7 \leq z \leq 3.15$) whose main elements are La and Mn and which conforms an inequality: $\text{Mn}/(\text{La}+A) < 1$ and which is expressed, for instance, by a formula: $\text{La}_{1-x}\text{AxMnyO}_z$ (wherein $0.7 \leq y < 1.0$, A, x and z are the same as above described). A target having a composition from which the above-mentioned oxide is obtained is employed to form a thin in an oxidizing atmosphere of 0.1–2Torr by a deposition method and the thin film is subjected to a heat treatment at 500–1000° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-260139

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 10/08			H 01 F 10/08	
41/20			41/20	
H 01 L 43/10			H 01 L 43/10	

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号	特願平8-94660	(71)出願人	000006828 ワイケイケイ株式会社 東京都千代田区神田和泉町1番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月26日	(72)発明者	竹田 英樹 宮城県仙台市泉区八乙女2丁目6番地の3
		(72)発明者	郭 俊清 茨城県つくば市千現1-20-5
		(72)発明者	風間 典昭 宮城県仙台市青葉区国見1-12-8
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気抵抗効果型素子とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 磁気媒体より信号を読みとる磁気センサに用いる磁気抵抗効果型素子を提供する。

【解決手段】 LaとMnと酸素を主たる元素としたペロブスカイト構造 $La_{1-x}A_xMnO_z$ ($A: K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Pb$ の元素のうち少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 0.5, 2.7 \leq z \leq 3.15$) をもつ酸化物で、 $Mn/(La+A) < 1$ であるもので、例えば下記一般式で示される。

一般式： $La_{1-x}A_xMn_yO_z$
(ただし、 $0.7 \leq y < 1.0, A, x, z$ は上記と同じ)

又、上記酸化物が得られる組成のターゲットを用い、 $0.1 \sim 2$ Torr の酸化性雰囲気下で蒸着法により薄膜を形成し、ついで該薄膜を $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理する製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 LaとMnと酸素を主たる元素としたペロブスカイト構造 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} : \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ の元素のうち少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x < 0.5, 2.7 \leq z \leq 3.15$) をもつ酸化物で、Mnと($\text{La} + \text{A}$)の組成比が $\text{Mn} / (\text{La} + \text{A}) < 1$ であることを特徴とする磁気抵抗効果型素子。

【請求項2】 化合物が下記一般式で示される組成をもつ請求項1記載の磁気抵抗効果型素子。

一般式： $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$

(ただし、 $0.7 \leq y \leq 1.0$)

【請求項3】 上記一般式におけるMnサイトの 0.3 以下をTi, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Znのうち少なくとも1種からなる遷移金属元素で置換してなる請求項1又は2記載の磁気抵抗効果型素子。

【請求項4】 請求項1ないし3記載の一般式でペロブスカイト構造を持つ化合物の格子定数が大気中 1200°C で熱処理した平衡状態の薄膜の格子定数よりも 0.2% から 2.5% 大きいことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の磁気抵抗効果型素子。

【請求項5】 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$
(ただし、AはK, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Pbの元素のうち少なくとも一種の元素、 $0.1 \leq x < 0.4, 0.7 < y < 1.0, 2.7 \leq z \leq 3.15$) の酸化物が得られるように、La, A, Mnを主として含む所定割合のターゲットあるいはさらに遷移元素を含むターゲットを用い、 $0.1 \sim 2 \text{ Torr}$ の酸化性雰囲気下で蒸着法により薄膜を形成し、ついで該薄膜を $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理することを特徴とする磁気抵抗効果型素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気媒体より信号を読みとる磁気センサに用いる磁気抵抗効果型素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気抵抗効果を有する磁気抵抗効果型素子は、高感度で、比較的大きな出力が得られるため、磁気センサー、磁気ヘッドとして広く利用されている。このような磁気センサ、磁気ヘッドにおいては、感度を高めるためおよび線形応答に近づけるためにバイアスとして直流磁界を印加している。従来、磁気抵抗効果型素子には 2% 程度の磁気抵抗変化率を示し、膜の磁化のし易さの目安となる異方性磁界が 50e 程度と小さく、バイアスがかかり易いバーマロイ合金薄膜が広く用いられている。又、磁気抵抗の変化を大きくする方法として、非磁性体/強磁性体の人工格子膜(多層膜、積層膜)が報告されているが、抵抗変化が 100% 程度と小さく、増幅の信号処理が必要となるため高価で複雑なシステムが

必要となる問題を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、電気抵抗の変化率が大きく、その作製が容易に行えると共に、信号処理が簡単となる磁気抵抗効果型素子及びその製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1発明は、LaとMnと酸素を主たる元素としたペロブスカイト構造 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} : \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ の元素のうち少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x < 0.5, 2.7 \leq z \leq 3.15$) をもつ酸化物で、Mnと($\text{La} + \text{A}$)の組成比が $\text{Mn} / (\text{La} + \text{A}) < 1$ であることを特徴とする磁気抵抗効果型素子である。

【0005】 上記化合物は下記一般式に示すものである。

一般式： $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$

(ただし、 $0.7 \leq y < 1.0$)

【0006】 Mnの欠損のない $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ でも同様に磁気抵抗効果は得られることは公知の事実であるが、Mnの欠損により更に大きな磁気抵抗効果が得られる。ここでMnの欠損とは、Mnサイトの空隙だけでなく、他の遷移金属との置換も含まれる。さらに酸素の欠損も、磁気抵抗効果を大きくする。

【0007】 ここで、磁気抵抗効果の点から、結晶のサイズは $10\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 10nm 未満の結晶サイズでは結晶粒界の電気抵抗が無視できなくなり、 $100\mu\text{m}$ を超えると基板の熱膨脹、たわみの影響を受けやすく、安定した磁気抵抗効果が得られにくい。

【0008】 ここでMn欠損型ペロブスカイト化合物は、Mnの価数が磁気抵抗効果化合物の中で+3価と+4価の2つの価数をとり得る元素で、このときMn元素における+4価の比率と、磁気転移(磁気的に規則→磁気的に不規則)により、高い磁気抵抗効果を生じさせる点から下記(1)、(2)に示される組成のものが望ましい。

【0009】 (1) 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ (ただし、AはK, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Pbの元素のうち少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x < 0.5, 0.7 \leq y < 1.0, 2.7 \leq z \leq 3.15$)

(2) 上記一般式におけるMnサイトの 0.3 以下を各遷移元素(TM: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Znの少なくとも1種の元素)で置換してなる組成。なお、上記割合は原子量比(原子割合)である。

【0010】 上記(1)の一般式におけるxの値が 0.05 未満であると、磁気転移温度が液体窒素以下で磁気抵抗効果が得られ難く、また、xの値が 0.5 以上でも磁気転移温度が低く、電気抵抗も高くなるため磁気抵抗

効果が小さい。より好ましい値は、 x の値が0.1～0.4の範囲がよい。又、上記(1)、(2)の y は1以上であれば磁気抵抗効果は小さく、0.7未満ではMn間の酸素を介した相互作用が少なくなるため磁気抵抗効果は小さくなる。より好ましい値は y の値が0.75以上0.02以下の範囲がよい。

【0011】本発明において、上記酸化物のペロブスカイト構造および歪を受けたペロブスカイト構造の格子定数が平衡状態の格子定数よりも0.2%から2.5%以上大きいことがよい。すなわち、平衡状態（大気中1200°Cで熱処理したもの）では磁気抵抗効果は得られるが、その大きさは数百%に止まり、上記格子定数をもった非平衡状態ではより高い磁気抵抗効果が得られる。

【0012】本発明におけるA元素は価数が+1価および+2価の元素である必要がある。これは+3価のLaに対し、+1価もしくは+2価の元素を置換することで一部のMnの価数を+3価から+4価に変えることで、磁気抵抗効果を生じさせることができるためである。

【0013】本発明は又、前記一般式の酸化物が得られるように、La、A、Mnを主として含む所定割合のターゲットあるいはさらに遷移元素を含むターゲットを用い、0.1～2 Torrの酸化性雰囲気下で蒸着法により薄膜を形成し、ついで該薄膜を500～1000°Cで熱処理することを特徴とする磁気抵抗効果型素子の製造方法である。

【0014】ペロブスカイト化合物を作製する手段としては、焼結法、溶融法、蒸着法などの手段があるが、酸化性雰囲気で酸素濃度を制御可能な蒸着法特にスパッタ法、レーザー蒸着法で柱状晶の上記磁気抵抗効果型素子薄膜を容易に作製できる。本発明はこれらの蒸着法を用いて薄膜を作製することにより、次工程である熱処理で、薄膜内の歪みを低減、結晶性を高めると共に、酸素の組成比を制御することができる。

【0015】蒸着においては、酸化性雰囲気を0.1～2 Torrとすることにより、柱状晶となり、次工程での熱処理における熱膨脹、たわみを避けることができる。また、基板を単結晶とすることにより柱状晶ではあるが、膜全体としては結晶方位の揃った高品質の薄膜となる。さらに次工程で500°C～1000°Cの熱処理をすることにより、結晶性の改善がなされ、酸素量も最適化される。ここで500°C未満では構造緩和の改善、酸素の制御が困難で、1000°Cを超えると拡散を生じてMnの有効な欠損が得られなくなり、本発明の目的である大きな磁気抵抗効果が得られない。

【0016】

【発明の実施の形態】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。表1に示す組成（原子比）の焼結体もしくはLa、A、Mn、TMの元素を含む酸化物（La₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃、TiO₂）、炭酸化物（CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、K₂CO₃）を厚さ5

mm直径20mmペレットに成形して蒸発源として用いた。

【0017】◇

【表1】

表1 ターゲットの構成元素組成

	La	A	Mn	TM
1	0.67	0.33 (A = Ca)	0.8	0
2	0.67	0.33 (A = Sr)	0.8	0
3	0.67	0.33 (A = Ba)	0.8	0
4	0.67	0.33 (A = Ca)	0.9	0
5	0.9	0.1 (A = K)	0.9	0
6	0.8	0.2 (A = Sr)	0.8	0.1 (Ti)
7	0.8	0.2 (A = Sr)	0.7	0.2 (Fe)

【0018】薄膜は図1に示すようなレーザーアブレーション法により作製した。成膜条件は酸素ガス圧を10⁻⁷ Torrから1 Torrの範囲で、レーザー密度は約1 J/cm²とした。基板は単結晶LaAlO₃の(100)面、および単結晶MgO(100)面、単結晶Si(100)面を用い、基板温度は650°C、700°C、750°C、800°Cとした。成膜終了後、基板温度を速やかに下げたのち、大気中および大気圧の酸素中で熱処理を900°Cで約1時間行った。

【0019】成膜したそれぞれの薄膜をX線回折法によって構造分析を行い、抵抗は4端子法により30Kから室温まで行った。印加磁場は5.5Tまで調べた。磁気抵抗効果のガス圧依存性を図2に示す。ここで用いている磁気抵抗比（MR比）を以下に定義する。

$$MR\text{比} = (\rho_0 - \rho_H) / \rho_H \times 100\%$$

ρ_0 ：磁界ゼロの電気抵抗率、 ρ_H ：磁界Hの電気抵抗率

【0020】これらの各基板温度で100%以上の磁気抵抗効果が得られ、酸素ガス圧が変化する。900°Cで1時間という熱処理条件では750°Cの基板温度で700mTorrの成膜条件が最も磁気抵抗効果が大きくなり、電気抵抗が磁界により4万分の1にまで低下した。図3に示すように、作成した薄膜の格子定数と磁気抵抗効果との間の明確な相関が認められ、格子定数が平衡状態よりも0.2%～2.5%大きい薄膜で磁気抵抗効果が高い。ここで横軸は各薄膜を1200°Cで熱処理したときの格子定数を1と規格化して表現している。さらに結晶構造は酸素ガス圧が高いにもかかわらず、ペロブスカイト構造で、図4に示すようにエピタキシャル成長しており、結晶性が非常に高いことがわかる。さらに組織は図5のような柱状晶を呈していることから、基板と膜の熱膨張の差を吸収し、割れを防ぐため、再現性の高い磁気抵抗効果を示す。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、絶縁体から導電体もし

くはそれに近い電気抵抗の変化を示すために、磁気電気変換素子として增幅が必要のない簡単な構成となる。これにより低コストのセンサーシステムまたはデバイスを提供できる。又、本発明の製造方法によれば、機械的に変形が可能であり、複雑な部位および変形する部位にも用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜製造の説明図である。

* 【図2】磁気抵抗効果のガス圧依存性を示すグラフである。

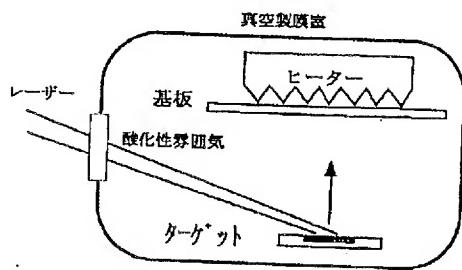
【図3】格子定数と磁気抵抗効果の関係を示すグラフである。

【図4】実施例の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

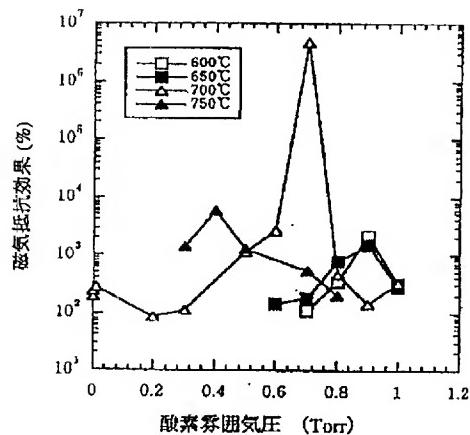
【図5】実施例の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

*

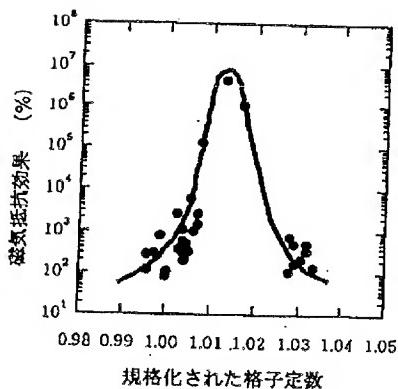
【図1】



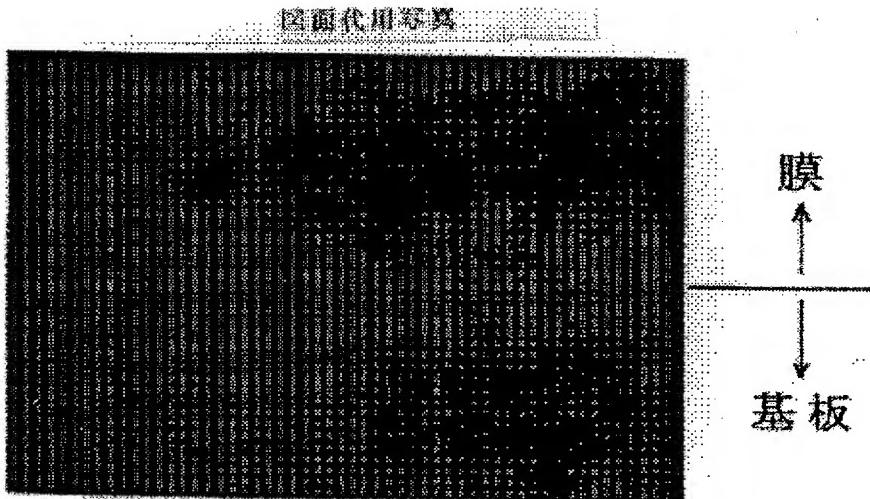
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

